

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2003-526187
(P2003-526187A)

(43) 公表日 平成15年9月2日 (2003.9.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 J 29/87		H 0 1 J 29/87	4 G 0 6 2
C 0 3 C 3/062		C 0 3 C 3/062	5 C 0 3 2
3/085		3/085	5 C 0 4 3
3/087		3/087	
3/095		3/095	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 35 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-565300 (P2001-565300)	(71) 出願人	サンゴバン グラス フランス
(86) (22) 出願日	平成13年3月7日 (2001.3.7)		フランス国, エフ-92400 クールブボワ,
(85) 翻訳文提出日	平成14年9月9日 (2002.9.9)		アベニュー ダルザス, 18
(86) 国際出願番号	P C T / F R 0 1 / 0 0 6 8 0	(72) 発明者	マルタン, ドロテー
(87) 国際公開番号	W O 0 1 / 0 6 6 4 7 8		フランス国, エフ-92150 シュレスネ,
(87) 国際公開日	平成13年9月13日 (2001.9.13)		アレ ドゥ ロンシャン, 5
(31) 優先権主張番号	0 0 / 0 2 9 3 6	(72) 発明者	ジ, ルネ
(32) 優先日	平成12年3月7日 (2000.3.7)		フランス国, エフ-93140 ボンディ, リ
(33) 優先権主張国	フランス (F R)		ュ アルトゥ リムボー, 6
		(72) 発明者	ジュセ, ディディエ
			フランス国, エフ-95150 タベルニー,
			リュ ドゥ マレシャルフォシュ, 27
		(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外4名)
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ガラススペーサー

(57) 【要約】

本発明はガラスマトリックスが体積電子伝導率 10^{-8} ~ 10^{-6} オーム⁻¹・cm⁻¹ を有することを特徴とする2つの基板を間隔を離して保持するようにされたガラススペーサーに関する。本発明の態様によれば、ガラススペーサーは90 GPaより大きい弾性率を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラスマトリックスが体積電子伝導率 $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ を有することを特徴とする2つの基板を間隔を離して保持するようにされたガラススペーサー。

【請求項2】 ガラスマトリックスがいくつかの酸化状態で存在する遷移元素酸化物を少なくとも1%含む請求項1記載のガラススペーサー。

【請求項3】 ガラスマトリックスが次のモル比で下記の構成成分を含む請求項2記載のスペーサー。

SiO_2	25～75%
Al_2O_3	0～40%
ZrO_2	0～10%
R_2O	0～10%
$\text{R}'\text{O}$	0～40%

いくつかの酸化状態
で存在する遷移
元素酸化物

1～30%

ここで $\text{R} = \text{Li}$ 、 Na もしくは K 、そして $\text{R}' = \text{Mg}$ 、 Ca 、 Sr もしくは Ba である。

【請求項4】 ガラスマトリックスが酸化物 Li_2O を1%より多い含量で含む請求項1～3のいずれかに記載のスペーサー。

【請求項5】 ガラスマトリックス中に存在する遷移元素酸化物の合計が5%より多い請求項2～4のいずれかに記載のスペーサー。

【請求項6】 少なくとも90GPaの弾性率を有する請求項1～5のいずれかに記載のスペーサー。

【請求項7】 ガラスマトリックスが1～25%のモル含量の希土類酸化物、および／または窒素を含む請求項6記載のスペーサー。

【請求項8】 3より大きい密度を有する請求項1～7のいずれかに記載のスペーサー。

【請求項9】 光プリズムの形態であり、その断面は直交多角形であり、そ

してその断面は好適には十字形である請求項1～8のいずれかに記載のスペーサー。

【請求項10】 電流の通過に対して $10^{-5} \text{ G}\Omega \sim 10^7 \text{ G}\Omega$ 、好ましくは $10^{-5} \sim 200 \text{ G}\Omega$ 、もっと好ましくは $0.1 \text{ G}\Omega \sim 200 \text{ G}\Omega$ 、もっと好ましくは $1 \text{ G}\Omega \sim 100 \text{ G}\Omega$ 、そしてもっと好ましくは $10 \text{ G}\Omega$ 程度、の電気抵抗を有する請求項1～9のいずれかに記載のスペーサー。

【請求項11】 530°C より高いひずみ点に相当する温度を有する請求項1～10のいずれかに記載のスペーサー。

【請求項12】 $20 \sim 300^\circ\text{C}$ で測定された熱膨張係数が $60 \sim 95 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ である請求項1～11のいずれかに記載のスペーサー。

【請求項13】 少なくとも部分的に散乱する請求項1～12のいずれかに記載のスペーサー。

【請求項14】 予め機械加工もしくは押出されたプリフォームを延伸することにより、または引抜きにより得られる請求項1～14のいずれかに記載のスペーサー。

【請求項15】 多角形断面の頂点が、丸くなって曲率 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 10 \mu\text{m}$ の曲率半径を有する請求項1～14のいずれかに記載のスペーサー。

【請求項16】 プラズマスクリーンもしくはマイクロドットスクリーンのようなディスプレイ型スクリーンの製造において、または真空グレーティングユニットおよび／またはフラットランプの製造において、スペーサーを2つのガラスシートの間に保持するための請求項1～15のいずれかに記載のスペーサーの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は2つの平らな基板を離して保持するためのガラススペーサー、そして使用時にその「不可視性」 (" invisibility")、またはもっと正確にはその低可視性、の耐久性を確実にするガラス組成物に関する。

【0002】

本発明はそのような用途に限定されないが、電解放出スクリーンの製造における2つのガラスシートの間に関隔を保持するために、そしてしたがってガラスシートの全表面にわたって通常数mm未満の限定された厚さを保持するために、使用されるスペーサーに関してもっと詳しく説明される。

【0003】

そのような形態はディスプレイスクリーンの製造のために、その方法が何であっても、広く求められている。これらはマイクロドットスクリーンもしくはプラズマスクリーンのような上述の電解放出ディスプレイ (FED) スクリーンでありうる。そのような形態も真空グレージングユニットもしくはフラットランプを製造するために求められうる。「フラットランプ」 (" flat lamps") は、これらのランプの方法が何であっても、その表面の少なくとも1部にわたって曲率を有しうるランプを含むことを理解されるべきである。

【0004】

これは、電界放出型のスクリーンにおいて、真空が創出される限定された空間は2つのガラスシートの間で維持されなければならないからである。アノードを構成する前面を形成するガラスシートに堆積されるのは発光エレメントである。カソードを構成する裏面に置かれるのは電子放出エレメントであり、電子は発光エレメントの方へ加速され、それらを励起させる。

【0005】

WO-81/01910に記載されるように、この型のスクリーン、特に外側ガラスシート、すなわち観察者にみられるガラスシート、は高い光学的透明性を有さなければならないことが知られている。

【0006】

2つのガラスシートの間には間隔を保持するためのスペーサーは、したがって最も少ない可視的可能性がなければならない。

【0007】

1つの方法が、ガラス多面体(polyhedron)を製造するために、EP627389によりすでに提案されており、そこでは有利にはその全側面に有利に研磨された多角形(polygonal)のプリフォームがまず延伸され、ついでいくつかのロッドに切断され、そしてロッドは一緒に結合された後に、今度は所望の長さに切断され、次にこれらは端が研磨される。

【0008】

この方法は、最小価格で非常に困難である寸法にガラススペーサーを製造する限りにおいて有利であり、これらのガラス多面体のそれぞれは目的とする用途により要求される寸法に正に等しい非常に小さい寸法を有する。

【0009】

これはマイクロドットスクリーンのようなディスプレイスクリーンの場合には、スペーサーは分離もしくは「ブラックマトリックス」("black matrix")ストリップ上に非常に正確に配置されなければならないためである。これらの分離ストリップ(separating strips)は、1方向、または2つの垂直方向に備えられ、カラー画素を規定する。スペーサーはそれらが画素領域に侵入しないように配置されなければならない。

【0010】

このように分離ストリップ上に配置されたスペーサーは、外側ガラスシート、すなわち特にディスプレイスクリーンの場合において、観察者に向かうガラスシート、を通して可視的であってはならない。

【0011】

しかし、ディスプレイスクリーンが使用されるとき、スペーサーの配置はスペーサーまわりの明るい領域もしくは暗い領域の外観により可視的になることが明らかである。もちろん、ディスプレイスクリーンの特定の場合に、この現象はイメージの品質を妨げ、したがって許容され得ない。スペーサーまわりで、明るくなりおよび／または暗くなる現象はすでに知られ、説明されている。この現象は

実際に材料の2次的な放出係数のためにスペーサーの電荷注入により、この係数は受領される1次電子の数に対し再放出される2次電子の数の比により定義される；1と異なる係数は局所的な帯電効果を生じ、電荷が+であっても-であっても、電子の経路の偏位により明るくなるか暗くなる効果をもたらす。

【0012】

標準的組成を有するガラスから製造されるスペーサーはイオン伝導を示し、電子電荷を除去させない。さらに、これらの組成は電場の影響下で、または温度により容易に移行する元素を含む。したがって、たとえば、熱サイクルのためにスクリーンの製造の間、または存在する電場のためにその使用の間、ガラスマトリックスからの構成元素の移行を示すことは可能である。しかし、これらの元素の移行は、この型のスクリーンの場合に、たとえばマイクロドットの汚染を生じうる。局所的な帯電効果と関連するこの難点を避けるためにすでに提案された1つの解決策は、電子伝導を得るためにスペーサー上に表面被覆を生成することにある。この種の解決策は、非常に高価であるという難点を有する。それが生成された後にスペーサーが処理されるのを要求するからである。さらに、複雑な形状のスペーサーの場合には、その層は特に厚さの点で均一に生成させるのが難しく、電荷除去に不規則さをもたらす；さらにこれは破壊の危険を生じる。

【0013】

本発明者は、たとえば2つの平らな基板を離して保持する機能を満たし、そして使用される製品の使用時にほとんど可視的でないスペーサーを、特に解決のコストの点で難点なしに、製造することを課題とした。

【0014】

この目的は2つの基板を間隔を離して保持するためのガラススペーサーであり、そのガラスマトリックスは体積電子伝導を示す、本発明により達成される。スペーサーの電子伝導性は電荷の除去を可能にするのに十分であり、走査型電子顕微鏡を用いる実験により示されうる。この実験は、その詳細は後述されるが十分な電子伝導性の場合に、イメージにわたって明るさの不均一性が生じないことを示す。

【0015】

好適には電子伝導性は50℃で $10^{-13} \sim 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、そして好ましくは $10^{-12} \sim 10^{-8} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ である。

【0016】

伝導性は、試料のいずれかの側に対向して置かれた $2 \times 3 \text{ mm}^2$ の寸法を有する2つの白金電極の間に電圧を印加することにより厚さ1mmのガラス試料について判定される；印加されるDC電圧は-100～100Vの間で変動し、電圧とともに電流の直線的な変動が観察される。さらに、測定は50～250℃に温度を変動させて検出された。このように電子伝導性は種々の周波数および種々の温度での測定により、または試料が100VのDC電圧および200℃の温度に供されるとき伝導性の変化を観察することにより、イオン伝導性から区別される。イオンの伝導する試料の場合には、時間の関数として伝導性に急速な減少が観察される。この伝導性の減少はイオンの移動性により、イオンはたとえば、Naイオンについて電場で容易に移動する。対照的に、電子的に伝導性の試料の場合には、伝導性は時間が経っても非常に安定である。

【0017】

本発明により形成されるスペーサーは、その表面にあらわれる電荷を除去するのを可能にする。したがって、このようなスペーサーは、その電子伝導性が大量に得られ、この性質を得るために層の堆積のような高価な連続処理を受けず、したがって、これまで知られているものよりもっと経済的に形成される。

【0018】

さらにこれらのスペーサーは、ガラススペーサーが電解放出ディスプレイ（FED）スクリーンに属する2つのガラスシートを分離するために用いられるとき、いわゆる「破壊」（"breakdown"）効果の危険が避けられるという非常に有利な性質を有する。これはその破壊効果は電荷の集積から生じ、絶縁部の端末間で生じるからである。しかし、本発明によるスペーサーは電荷の除去を可能にし、このようにしてリーク電流を定着させ、破壊の危険を防止する。さらにスペーサーのこの電子伝導はスペーサーが保管される間にスペーサー上の静電荷を避ける利点を有する。本発明者は、従来法で形成されたもののようなスペーサーはその保管時に静電的に容易に帯電されやすく、たとえばスクリーン上にそれらを

置く連続的な操作を困難にすることを示した。本発明によるスペーサーはこの種の難点を避けるのを可能にする。

【0019】

しかし、エネルギー効率の理由から、スペーサーの電子伝導により失われる電力は固定された値より小さくなければならない；これはたとえばマイクロドットスクリーンについて $1 \sim 50 \text{ W/m}^2$ である。

【0020】

本発明によるスペーサーはいくつかの酸化状態において存在する遷移元素酸化物を少なくとも1%含むガラスマトリックスから製造されるのが好適である。本発明によるスペーサーのガラスマトリックスは次のモル比で下記の構成成分を含むのが有利である。

【0021】

SiO_2	25 ~ 75 %
Al_2O_3	0 ~ 40 %
ZrO_2	0 ~ 10 %
R_2O	0 ~ 10 %
$\text{R}'\text{O}$	0 ~ 40 %

いくつかの酸化状態
で存在する遷移
元素酸化物

1 ~ 30 %

ここで $\text{R} = \text{Li}$ 、 Na もしくは K 、そして $\text{R}' = \text{Mg}$ 、 Ca 、 Sr もしくは Ba である。

【0022】

本発明によれば、「遷移元素」(“transition elements”) という表現は周期律表の遷移元素を意味すると理解される。それらは、特にある希土類元素を含み、いくつかの酸化状態で存在しうる。

【0023】

SiO_2 はネットワーク形成酸化物である；その含量は融点を低下させ炉を構成する耐火物の過度に急速な劣化を防止するために73%未満であるのが有利で

ある。しかも、その含量は、形成されるスペーサーの機械的性質、特に弾性率に優先を与えるのが望まれるとき、55%より少ないのが好適である。25%未満では、ガラスの安定性は不十分であり、失透の危険が増加する。

【0024】

Al_2O_3 は安定する役割を有するガラスマトリックスを与え、失透の危険を、特に低シリカ含量に対して制限するのを可能にする。5%を超えると、その酸化物はスペーサーの機械的性質、特に弾性率、を向上するのに有利に寄与する。その含量は35%より少ないのが有利であり、高温でガラスマトリックスの粘度が余り大きくないように20%未満であるのが好ましい。

【0025】

Al_2O_3 のように ZrO_2 は、ひずみ点温度が増加するのを可能にし、これはスクリーンのためのスペーサーがその製造時に加熱処理を受ける場合に、特に重要である。しかし、 Al_2O_3 と異なり、この酸化物は高温でガラスマトリックスの粘度を増加させない。その含量は溶融を簡易にし、失透の危険を制限するために10%、好ましくは8%を超えない。

【0026】

アルカリ金属酸化物に関して、これらは本質的にガラス製造条件のために、そしてもっと好ましくは融点および高温粘度を認容しうる制限内に保持するために、そして溶融時に組成の均一性を改良するためにガラスマトリックスに導入される。それらの含量は、有利には、10%未満、そしてもっと好ましくは5%との間で維持されるが、それは所望の電子伝導性を妨げうる移動性のためである。有利には、酸化物 Li_2O の存在は、機械的性質、特に弾性率が求められるときに好適であり、任意には、酸化物 Na_2O および K_2O がマトリックスに完全に存在しないことが可能である。しかし、経済的な制約が本質的であるとき、酸化物 Li_2O はマトリックスに存在しないことができるが、この酸化物は他の酸化物より高いからである。1%より少ないアルカリ金属酸化物含量が、「アノード結合」(“anodic bonding”)型の接着を得るために要求されるのが有利であり、その接着は後述される。

【0027】

アルカリ土類金属酸化物に関して、これらはアルカリ金属酸化物と同様の理由で導入され、さらに失透の危険に関してガラスの安定性を改良し、ひずみ点温度を増加させる。酸化物 MgO および CaO は、高弾性率が求められるとき特に好適である。 SrO もしくは BaO のような重い酸化物は、アルカリ金属イオンの移動性を制限するため、そしてその結果イオン伝導性を減少させるため、そしてアルカリ金属イオンによる、たとえばスクリーンの汚染の危険を防止するために、好適である。

【0028】

さらに、本発明は酸化物 B_2O_3 を供給し、十分な機械的性質、特に十分な弾性率を保持するために10%を超えない、そして有利には5%未満の含量で導入するのを可能にする。 B_2O_3 は、 SiO_2 に置換するとき、熔融時に組成の均一性を特に改良し、そしてその組成の融点を減少するのを可能にする。

【0029】

さらに、それは高温粘度が減少するのを可能にする。本発明のもう1つの変形によれば、ガラスマトリックスはホウケイ酸塩型であり、 B_2O_3 含量は8%より大きく、そして好ましくは10%より大きい。

【0030】

酸化物 P_2O_5 もスパーサーの機械的性質、特に弾性率を過度に劣化させることなく高温粘度を特に低下させるために5%を超えない含量で使用されうる。

【0031】

酸化物 TiO_2 および ZnO も特にガラス組成の熔融パラメータを調節する点から、 B_2O_3 および P_2O_5 の場合に言及されるものに類似する理由によって使用されうる。これらの存在は、機械的性質、そして特にもっと高い弾性率を改良するのが望ましいとき、特に好適である。

【0032】

遷移元素酸化物は次の元素から特に選ばれる遷移元素の酸化物である： Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Nb 、 Mo 、 W 、 Ta 、 Re 、 Ru 、 Os 、 Rh 、 Ir 。これらの含量の合計は、5%より大きいのが有利である。本発明は特に Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Tb 、 Dy 、 Tm 、 Yb のような

希土類の酸化物の導入も提供され、それはいくつかの酸化状態で、存在し得る。

【0033】

ガラスのレドックス、すなわち各カチオンの可能な酸化状態の相対的割合、溶融雰囲気の比較的還元性の性質を調節することにより、溶融物の温度により、あるいは溶融物へコークス等、たとえばガスのような還元成分を挿入することにより調節される。このようにレドックスを調節することは電子伝導を調節することを可能にするので、エネルギー損失を制限するが電荷の除去を可能にする。さらに、エネルギー効率を改良する目的で、本発明はコアにおけるスペーサーの電子伝導を制限、もしくは消去するために準備し、表面で電子伝導を維持する。このような結果は次のように本発明により達成されうる：ガラスマトリックスは存在するすべての遷移元素が最高の酸化状態であるように酸化雰囲気で溶融される。したがって、スペーサーへの転換の間、さもないとスペーサーが得られたら、後者の面は還元雰囲気でアニールにより伝導される。還元雰囲気の種類およびアニールの温度および期間は電子伝導および電子移送が生じる表面厚さを調節することを可能にする。

【0034】

本発明によれば、遷移元素の添加はもう1つの利点を有しうる。これは、これらの遷移元素が強い着色力を、たとえばFeおよびCr元素の場合に有するとき、それらが堆積されている基板を通してみえるスペーサーの少なくとも断面に関して黒色の外観を得ることが可能であるからである。この黒い外観はあるスクリーンの場合に、スペーサーがブラックマトリックス、すなわち画素を規定し、スペーサーが固定される領域に相当するブラックマトリックス、の構成要素として考えられるのを許す。ここで中間の「結合」("bonding")材料なしに基板に直接にスペーサーを固定することが可能である。

【0035】

したがって、第1の選択はブラックマトリックスにスペーサーを挿入することであり、そこでは領域は、スペーサーよりもわずかに大きい寸法を有する刷り(impression)を露光するためにたとえばフォトリソグラフィーにより予めこまされている。発明者が、分子結合はスペーサーの研磨端を基板の火炎研磨表面と基

板がさかさまであるときに、スペーサーがはずされない点に接触させて生じることを観察した限り、この操作はスペーサーが基板に取り付けられるのに十分である。第2の選択は先のもので同時に実施され得、アノード結合により基材にスペーサーを固定することを含み、すなわちアルカリ金属イオンがスペーサーのガラスマトリックスに存在する限り、2つの材料の間に化学結合を樹立するために与えられた電場および与えられた温度を加える。

【0036】

他の付加的な元素は1%未満の含量でガラスマトリックス中に存在しうる。それらは、たとえば溶融および精製を促進するために導入され(A s、S b、F、C l、S O₂ 等)、あるいはそれらは使用されるバッチ材料への不純物の、または耐火物の摩損に由来する不純物、の形態で導入される。

【0037】

本発明により規定されるスペーサーは、 $10^{-5} \text{ G}\Omega \sim 10^7 \text{ G}\Omega$ 、好ましくは $10^{-5} \text{ G}\Omega \sim 200 \text{ G}\Omega$ 、もっと好ましくは $0.1 \text{ G}\Omega \sim 200 \text{ G}\Omega$ 、さらに好ましくは $0.5 \text{ G}\Omega \sim 200 \text{ G}\Omega$ 、もっと好ましくは $1 \text{ G}\Omega \sim 100 \text{ G}\Omega$ 、そして有利には $10 \text{ G}\Omega$ 程度の、たとえば2つの黒いシート間の電流通過への抵抗を有する。こうして、このようなスペーサーは電荷除去を可能にし、そして明るいもしくは暗い領域の出現を妨げる。

【0038】

本発明の有利な変形によれば、スペーサーを構成するガラスマトリックスは少なくとも 90 GPa の弾性率を有する。このようなスペーサーの物理的性質はそれらに十分な機械的性質を与えるので、たとえばスクリーンもしくはフラットランプの製造のようなすでに上で述べた用途のために2つの平らな基板の間に使用される。これは、特にEP 627389に記載される方法によりスペーサーが製造されるとき、弾性率はスペーサーの性質であり、それらは、スクリーンを形成し、たとえばその間で真空が創り出される、平らな基板により及ぼされる圧力を受けるとき、スペーサーの機械的強度を決定することを発明者が示したためである。USP 5675212が示すように、これらの用途についてガラススペーサーの強度を決定する主な要因はスペーサー表面の微細クラックの存在であると教

えるのがこれまでの通例であった。このように、特に、EP 6 2 7 3 8 9で説明される方法により製造されたスペーサーの場合に、スペーサーの機械的性質は直接にその弾性の不安定に、したがって弾性率に依存することを示した；それらはこの方法による製造後にスペーサーの特に著しい表面状態により、この現象を他の解釈なしに、解釈する；すなわち、この方法により製造されたスペーサーは、それらの用途に関連する応力を受けるとき、破碎を生じさせうる欠陥がない。

【0039】

弾性率に関するこの特性は、後述するように、それは特に利点を有するのでガラスマトリックスの電子伝導性に関連して表わされることが留意されるべきである。しかし、弾性率に関するこの特性は、実際は電子伝導性と独立しており、このようなスペーサーの用途に特に有利である。さらに、弾性率に関する特性は他の用途、すなわちスペーサー以外のガラス製品の製造にとって有利であることも留意される。

【0040】

140 GPaまでありうる弾性率値は、希土類をガラスマトリックスに導入することにより本発明により得られうる。好適には、希土類酸化物の含量合計は1%より大きく、そして有利には25%を超えない。希土類酸化物は好適には次から選ばれる： Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 。

【0041】

本発明は、ガラスマトリックスへの窒素の導入を有利に付与する。この導入は140 GPaより大きい、そして多分180 GPaまでの弾性率を本発明により得ることを可能にする。窒素は中性もしくは還元雰囲気、たとえばアルゴン、窒素、もしくは窒素と水素の混合物で、溶融を実行することにより溶融時に導入されうる。ついで窒素は Si_3N_4 、 AlN 、 BN の形態でバッチ材料に導入される。窒素も黒い着色を有するスペーサーを得ることを可能にする利点を有する。

【0042】

本発明によれば、弾性率を増大させることはこれらのスペーサーを含むスクリ

ーン、ランプもしくはグレージングユニットの製造において、弾性不安性による破壊の危険なしに製造することをまず可能にする。破壊の危険のこの低減はFEDスクリーンの場合に特に著しく、そこではスペーサーは薄いのが通常であり、特に $80\mu\text{m}$ 未満の厚さを有する。

【0043】

さらに、弾性率が十分に高いとき、たとえば厚い基板、すなわち 3mm より大きい厚さを有するもの、または強化基板、特に化学処理により強化されたもの、の場合には、機械的強度を確保するために単位面積当りに設けられたスペーサーの数を減らすようにすることをそれは可能にする。単位面積あたりのスペーサー数の低減は、それらの数は比較的少ないのでスペーサーの伝導性を増大しうることを可能にし、各スペーサーの損失は個別に増大するが、全体的なエネルギー損失は受容しうる値に維持される：電子伝導性の役割、すなわち電荷集積現象を回避することはこのようにさらに改良される。

【0044】

さらに、本発明者は弾性率が機械的強度の点で微小クラックの存在よりも重要であることを示したが、スペーサーの形状も耐破砕性 (crush resistance) に与える影響を特に有することが知られている。意図される用途により、スペーサーは2つの群に分けられうる。第1に、「ピラー」 ("pillars") といわれうるスペーサーがある；それらはディスプレイスクリーンおよび真空グレージングユニットおよびフラットランプの用いられることが多い。ついでもっと伸長しているので「リブ」 ("ribs") といわれうるスペーサーがある；それらはディスプレイクリーンに用いられることが多い。

【0045】

スペーサーの第1の群、すなわちピラー型のものに関して、これらは本発明により、光プリズムの形状を有するのが有利であり、その断面は直交多角形であり、好適にはその断面は十字形である。スペーサーは、このように規定されたそのマトリックスが希土類、鉄およびアルカリ土類金属のような元素を従来の組成に比べて非標準的な割合で含み、高い密度、特に3より大きい密度、を有する。このような密度はスペーサーを取り扱い、設置するのを容易にする利点を有する。

これは、傾向がスペーサーの小型化に向いており、その単位質量は0.25mgより小さくあり得、そして0.09mgもの低質量であり得る、からである。この低質量は多くの問題を引起す：第1に、スペーサーの製造時に、スペーサーは個別に検査され、輸送のために用いられるマトリックス内に置かれなければならない。これを行うために、把持部 (gripper) を備えるロボットが用いられ、そしてスペーサーの高質量はそれらが供給されるのを容易にする。さらに、スクリーン、フラットランプもしくは真空グレージングの製造者による配置時に、個別のハンドリングは従来のように従事され得、そうでないと集合的配置ツールは従来の段階とともに使用され、スペーサーが所定の刷りに運ばれるのを可能にする。重力はこれらの配置段階の間に系統的に必要とされ、そして密度の増加はつねに好ましい。製品の最終質量への影響は重要ではなく、スペーサーの密度は500～10000/m² であるのが通常であるので、高々数gである。

【0046】

スペーサーの高密度に関するこの特性は、電子伝導性および／またはガラスマトリックスの弾性率に関連して存在することが留意されるべきである。なぜならそれは上述のように特にスペーサーについて有利であるからである。しかし、密度に関するこの特性は、電子伝導性および／または弾性率とは無関係に、このようなスペーサーの用途に特に有利である、さらに本発明はその密度を増加しうる前述の酸化物の添加に限定されると理解されるべきではなく、むしろスペーサーの密度を増加させるのに寄与しうるいかなる付加的な元素にも及ぶ。

【0047】

本発明の有利な態様によれば、ガラスマトリックスは、ひずみ温度すなわちその温度未満でガラスはもはや粘性挙動を示さない温度、に相当する温度、530℃超、好ましくは550℃超を有する。このような値はマイクロドットスクリーンが製造時、とくに周辺の封止時にさらされる温度にスペーサーが適合することを可能にする。

【0048】

さらに有利には本発明によるガラスマトリックスは20～300℃で測定した膨張係数が60～95×10⁻⁷ K⁻¹、好ましくは80～95×10⁻⁷ K⁻¹

¹ およびもっと好ましくは $85 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ より大きい。このような膨張係数は、たとえば基板もしくはこれらの基板上に堆積された層のようなスクリーンの他の構成成分とスペーサーを適合させうる。このような膨張係数の値は、「リブ」型のスペーサーの場合に特に有利である。ホウケイ酸塩型のガラスの場合に、膨張係数は $30 \sim 50 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ でありうる。

【0049】

このような組成は特にEP627389に記載された方法を用いて容易に溶融され、スペーサーに転換されうる。その文献は相似 (homothetic) の比の範囲内に得られるのが望ましいものとほとんど同一の形状を有する断面を持つガラスブリフォームもしくはロッドを延伸することを含むプロセスを記述する。このブリフォームは所望の断面に正確に機械加工されうる十分な大きさの寸法を有する。加えて、このブリフォームは側面を最初に研磨されうる。この延伸段階はその軟化温度に近い温度に昇温されたブリフォーム温度で行なわれ、そしてその実際の延伸は1つ以上の段階で実施しうる。

【0050】

ブリフォームの延伸後に得られる延伸ロッドは、所望のスペーサーの断面に相当する同一目的比内のブリフォームに類似した形状を有する断面を有する。しかも、ロッドは側面を研磨された外観を有する。なぜならそれは高温を通過し、「火炎研磨」 ("fire polish") を創出するからである。この現象は側面を研磨されていないが、「精密に研削された」 ("finely ground") 外観のようなもう1つの外観を有するブリフォームの使用を可能にする。「火炎研磨」という用語により、本発明は約 $6 \mu\text{m}^2$ の走査面積についてAFN (原子間力顕微鏡) により測定された5 Å未満の表面粗さ (rms値) をいう。好適には、この粗さは2 Åのオーダーである。上述のように、本発明者はこのようにして得られたスペーサーの表面の「火炎研磨」は、その降伏強度 (yield strength) により、そして当事者が信じていた微小クラックの存在によってではなく、規定されるスペーサーの機械的強度を生じることを示し得た。さらに、本発明は、この方法により得られる粗さも電氣的破壊の危険を減少させるのに寄与することも示した；これは破壊開始が小さな曲率半径を有する粗さ (asperities) をもつ表面に味方される

からである。

【0051】

ついでロッドは相互に平行であるように一緒に束にされる。好適には、これらのロッドは円筒状、特にガラス円筒状に一緒に束ねられ、そしてワックスもしくは接着剤のような結合剤を用いて一緒に結合される。

【0052】

ついでロッド束はそれらが所望のスペーサーを形成するように、必要な長さに切断される。

【0053】

長さを得ると、スペーサーの束は研削され、ついで両端を研磨されうる。このように全面を研磨されたスペーサーを得ることも可能である。加えて、もし切断作業が精密でないと、研磨作業時にスペーサーの長さを調整することができる。スペーサーの機械的強度を低下させうるたとえばフレークのような欠陥のない鋭い端はこのように得られる。さらにこの研磨は他の面に関して上述と同じ理由で破壊の危険を低下させる利益を有する。さらに、これらの部分状態はスペーサーと平らな基板上に堆積された層の間のもっと良好な接触をさせ、もっと良好な接触を確保するために備える中間金属層の存在を避けうる。さらにこれらの表面状態は、スペーサーと基板の間の直接的な接触により有利に分子結合させうる。

【0054】

スペーサーは特に結合剤を溶融することにより、または化学溶解することにより互に分離される。

【0055】

記載された方法は精密な寸法と比較的低コストでスペーサーを得ることを可能にする。これはオペレーターにより実行される手動作業は非常に限定されるからである。一方において、これは製造コスト低減させるが、他方において、手動でない方法で、寸法を生じさせる作業は精密で規則的である。

【0056】

これらのスペーサーの1態様である変形によると、ロッドは所望の長さに切断されるのではなく、一緒に結合されるスペーサーの「ストック」 ("stock")

を、そのまま構成する。この変形の第1の態様によれば、スペーサーは未切断ロッドから形成されるリールもしくはロールの形状で販売されもしくは供給される。

【0057】

この変形の第2の態様によれば、ロッドはスペーサーを規定する横断切欠き (transverse notches) を有する。これらの切欠きは、たとえば延伸機構の下に置かれたダイヤモンド型の好ましくは回転機械工具により、得られる。

【0058】

有利にはこれらの切欠きはぎざぎざ (indentation) の形状を有する。それらは多角形の最小幅の高さ30%の深さを有しうる。この深さは高々20 μm 、好ましくは高さ10 μm 程度でありうる。切欠きの幅は有利には20 μm 未満である。

【0059】

この2番目の態様の変形は、スペーサーが全面にわたって、特に切断面を研磨される必要のないスペーサーへの用途に特に有利である。

【0060】

本発明によるスペーサーはさらに、押出し法もしくは引抜き法を用いて製造されうる。第1の方法は押出し法を用いて延伸前に必要なプリフォームを製造すること、ならびに上述の方法を用いてプリフォームを延伸することにある。引抜きは押出し機の出口で直接にプリフォームを延伸することである。これらの方法によれば、延伸後にスペーサーの面の十分な研磨外観を維持するが、プリフォームの表面を研磨するのは不要であるようにみえる。

【0061】

さらに、これらの製造法を用いて得られるスペーサーは、たとえば多角形断面の場合に、断面の頂点は延伸プロセスのために、丸くて、曲率半径2~10 μm 、そして好ましくは5~10 μm を有する。これらの丸い頂点は、特にある用途について、たとえばスペーサーの置換の間のすべりの場合に、ガラスシートおよびおそらくは表面に堆積された層への損傷の危険を低減させることを可能にする。

【0062】

さらに、引抜き法は中間段階、および特にプリフォームの貯蔵、与えられた断面についてのスペーサー連続製造を生じる押出し機の連続供給を省く。この引抜き法の最終的な利益は、たとえば十字形断面において分岐の多面体性がもっと良好に調節されるのを可能にすることである。

【0063】

本発明の1態様の変形によれば、スペーサーは少なくとも部分的に光散乱するのが有利である；散乱効果はスペーサーの表面を非光沢にすることにより得られるのが有利でありうる。

【0064】

このような散乱特性は、たとえばフラットランプもしくは真空絶縁グレージングにおける使用の場合に有利である。ディスプレイスクリーンの場合に、この特性はスペーサーを離れる寄生反射を防止し、それはその反射が画素により発生するカラー混合を生じることを可能にする。

【0065】

非光沢外観はフッ化アンモニウムおよび塩酸の浴でエッチングすることによりたとえば得られうる。その処理は製造工程の種々の段階で実施され得、非光沢にするのが望まれる領域に依存する。それは延伸後にロッドについて実行されうるので研磨表面は維持される；それは、スペーサーが得られた後に、すべての表面を非光沢にするために実行されうる；さらに、それは中間段階、すなわち長さにスペーサーを切断後であるが、スペーサーはなお結合剤に埋められ、該スペーサーの断面のみを非光沢とする。このように非光沢化された表面は、光補足効果を創出する小さなピラミットであるかのように並置からなる精密なレリーフを有する。

【0066】

本発明によりこのように記載されるスペーサーは、プラズマもしくはマイクロドットスクリーンのようなディスプレイスクリーンを製造するのに、または真空絶縁グレージングもしくはフラットランプを製造するのに用いるのに特に適する。

【0067】

さらにこれらのスペーサーを製造するために説明されたガラス組成は、いかなる用途にも使用され得、そこではガラス製品により電荷を除去することが必要であり、および／または発明が説明するように弾性率が必要である。

【0068】

本発明のさらなる詳細および有利な特徴は、本発明により製造される例の記載から、ならびに図1および2の記載から明らかになるであろう。

【0069】

図1は理解をもっと簡易にするために、尺度を形成するものではない。

【0070】

図1は本発明によりスペーサーを製造するためのプラントの図を示す。

【0071】

四角形の断面の本発明の場合におけるプリフォーム1は、その寸法は下の表1に示され、支持体2に固着される。

【0072】

支持体2自体は機械的システムに固着されている。この機械的システム2はたとえばエンドレススクリューでありうるが、プリフォーム1にシャフト3に沿って垂直下方運動を与え、プリフォームは高さ約70mmの加熱環4を通過しうる。

【0073】

図2に示されるこの加熱環は低圧抵抗加熱により加熱され、少し、卵形の形状を有する。これは温度が800℃で+もしくは-0.1℃以内に調節されるようにプリフォームのまわりの良好な熱分布を可能にする。

【0074】

加熱環4は断熱耐火物5により囲まれている。延伸装置6は加熱環の下に約500mmの距離で置かれ、ガラスロードもしくは繊維7を得るためにプリフォーム1を延伸させる。

【0075】

装置6は2つの駆動ベルト8、9からなり、その上に側部圧縮力10、11が及ぼされる。これらの圧縮力10、11は延伸作業に味方し、たとえば圧力調節

できる小さな水圧シリンダーである手段（図示せず）により実施される。

【0076】

延伸速度はローラー12の回転速度に直接に関連し、各ローラーは2つの駆動ベルト8, 9を駆動する。

【0077】

駆動ベルト8, 9はたとえばシリコン材料からなり、それらをガラス上のすべりから防止し、したがって均一な延伸を得るのを可能にする。

【0078】

延伸プロセスに依存して、実際に同一のプロフィール、すなわちプリフォーム1とガラスロッド7の間で、2つの間の相似比で同一の断面プロフィールを維持するのを可能にする。

【0079】

本発明によるスペーサーは、このように、この製造プロセスにより製造される。

【0080】

種々のスペーサーがモル%で表わされた本発明およびその組成により製造され、次に表に示される。

【0081】

例1および2は比較例であり、本発明による組成物の利点をもっとよく理解させるために示す。

【0082】

【表1】

	1	2	3	4	5
SiO ₂	71.7	73.0	63.3	45.3	52
Al ₂ O ₃	0.3	0.4	0.2	12.3	14
ZrO ₂		2.1			
Li ₂ O				4.3	5
Na ₂ O	12.6	4.7	2.7		
K ₂ O		3.9			
MgO	6.1	0.2		13.1	15
CaO	9.1	11.3			
SrO		4.3	6.1		
BaO			14.8		
ZnO				1.8	2
Y ₂ O ₃				1.7	2
La ₂ O ₃				8.7	10
Fe ₂ O ₃			11.5	11.3	
V ₂ O ₅			1.5	1.5	
σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (50°Cにおける)	3×10^{-12}	3×10^{-17}	8×10^{-11}	3×10^{-9}	
E (GPa)	73	77	81	110	107
T _{strain} (°C)	507	587	548		
α (10^{-7}K^{-1})	84	79	81		63
密度	2.50	2.64	3.51		3.56

【0083】

σ はスペーサーの電気伝導性を示し、 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ で示される；これはイオンおよび電子伝導性の合計である。

【0084】

E はヤング率の弾性率を示す。

【0085】

T_{strain} は $10^{14} \sim 10^{15}$ ポイズの粘度に相当するひずみ点温度である。

【0086】

α は膨張係数である。

【0087】

弾性率は本発明による組成から製造された $100 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ の寸法を有する試験片について4点曲げにより測定された。試験片が切断された棒は 10^{13} ポイズの粘度に相当する温度で1時間まずアニールされ、ついで室温 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ でもどされた。

【0088】

電子的性質の電荷を除去する能力に関して種々のガラスの性質を比較するために、次の測定が実施された；この測定はこれらガラスで製造されたスペーサーの電子伝導性を示す。それは特徴付けるように望まれるガラスから機械加工された径 10 mm 、厚さ 1 mm のディスクを置くことにある。このディスクは研削された金属試料支持体について走査型電子顕微鏡の分析チャンバーに挿入される。第1の走査は高エネルギー(31 KeV)の電子で3分間、高倍率($\times 20000$)で実施される。ついで、このように衝撃を加えられた(bombarded)領域の低倍率($\times 10$)および低エネルギー(1 KeV)での画像が生成される。もしガラスが電荷を除去するのが困難であれば、衝撃を加えられた領域は電荷効果の明るい外観特性を有する。もっとも重要な場合において、「鏡効果」("mirror effect")として電子顕微鏡使用者に知られる効果がお観察される：画像を取る時点で、入射電子は高エネルギー衝撃の間に注入される電子により静電場により反射され、電子はガラスから除去され得ない。したがって、入射電子は試料を通らないが、電子銃の画像を形成する。この観察は電子の性質を有する電荷を除去するのに非常な困難を有する試料の特性である。もしガラスが容易に電荷を除去すると、明るさの不均一性が画像に観察され得ない。

【0089】

種々の試料について得られた結果は図2 a, 2 b, 2 cおよび2 dに示され、それぞれ例1, 2, 3および4について得られた結果を示す。

【0090】

図2 aおよび2 bは比較例に相当し、このような組成から得られるスペーサーが不十分な電子伝導体であることを示し、その写真のそれぞれは明るさの効果を示し、図2 bは上述の「鏡効果」を示す。さらに図2 aは、比較的高いイオン伝導性($3 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)でさえ電荷除去を可能にするには不十

分であることを示す。不十分な電荷除去による明るさの不均一性は図2 a' および2 b' に示されるプロファイルにおけるピークにより明らかにされる。

【0091】

対照的に、図2 c および2 d は、本発明による組成の典型であり、この組成から得られたスペーサーは電子伝導を示す。図2 c' および2 d' に示される階調 (gray level) プロファイルにおけるピークのない連続したバックグラウンドを明らかにする。

【0092】

本発明によりこのように製造されるスペーサーは十分な電子伝導性を有し、製造された製品、たとえばディスプレイの品質を損うスペーサーでの電荷集積を防止する。さらに、本発明が提案するように、改良された機械的特性および特に改良された弾性率の場合には、スペーサーの数を制限するのが可能であり、もっと大きい電子伝導性を有すスペーサー、したがってもっと良好な品質の製品、を有するのを可能にするが、認容しうるエネルギー損失は維持したままである。

【0093】

例5に関して、これは上述の目的の用途のための十分な電子伝導性を所有することなく高弾性率を得ることのできる組成に対応する。しかし、このような組成は、このような電子伝導性を必要としないスペーサーの他の用途に有利でありうる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明によるスペーサーを製造するための装置の図。

【図2 a】

走査型電子顕微鏡で得られた画像であり、比較試料の電子伝導性を示す。

【図2 a'】

図2 a で示される画像から得られる諸調プロファイルである (図2 a のAA' 線)。

【図2 b】

走査型電子顕微鏡で得られた画像であり、比較試料の電子伝導性を示す。

【図2 b'】

図2 bで示される画像から得られる諧調プロフィールである（図2 bのBB'線）。

【図2 c】

走査型電子顕微鏡で得られた画像であり、本発明試料の電子伝導性を示す。

【図2 c'】

図2 cで示される画像から得られる諧調プロフィールである（図2 cのCC'線）。

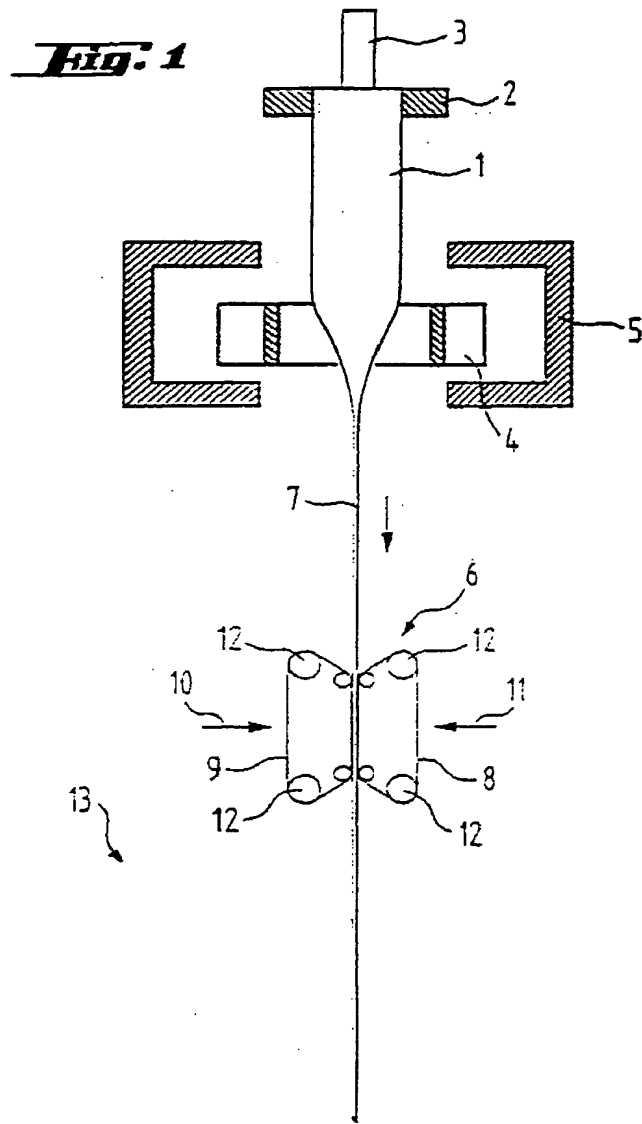
【図2 d】

走査型電子顕微鏡で得られた画像であり、本発明試料の電子伝導性を示す。

【図2 d'】

図2 dで示される画像から得られる諧調プロフィールである（図2 dのDD'線）。

【図1】



【図2a】

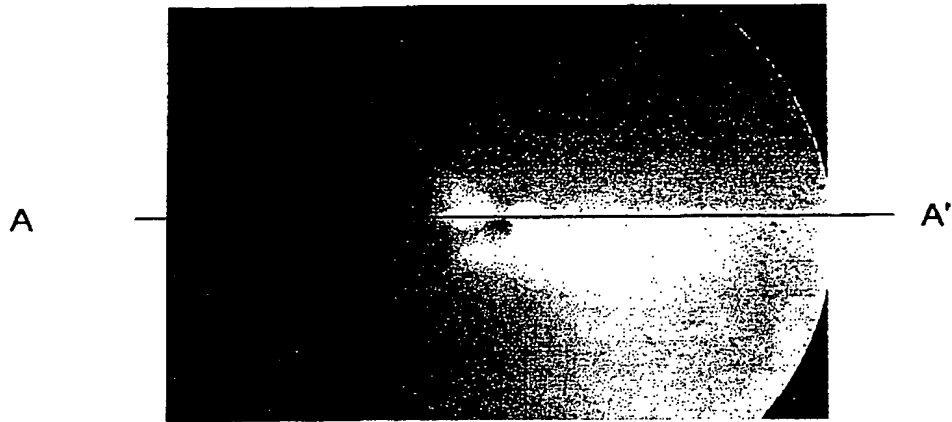


Fig. 2a

【図2a'】

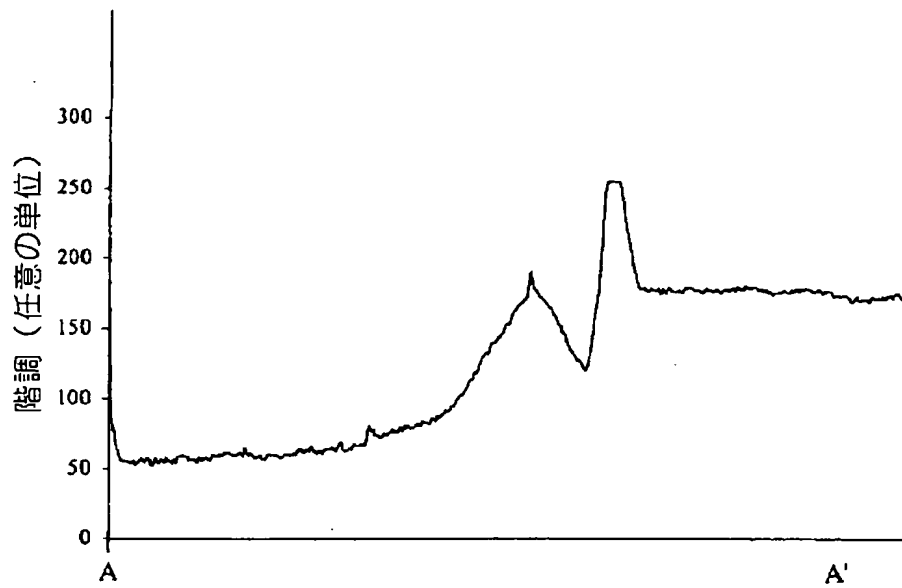


Fig. 2a'

【図2b】



Fig. 2b

【図2b'】

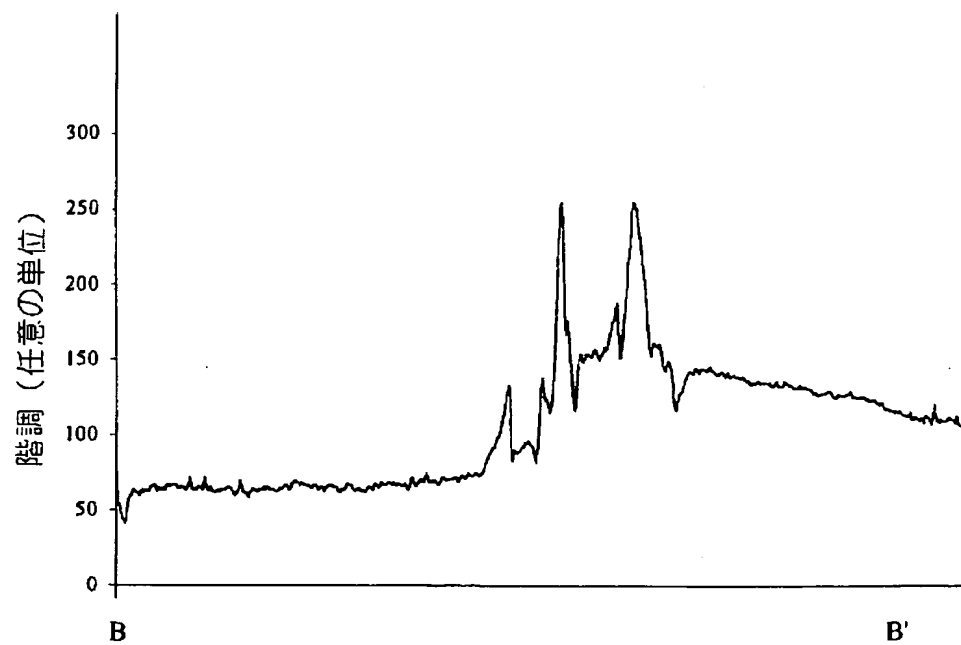


Fig. 2b'

【図 2 c】

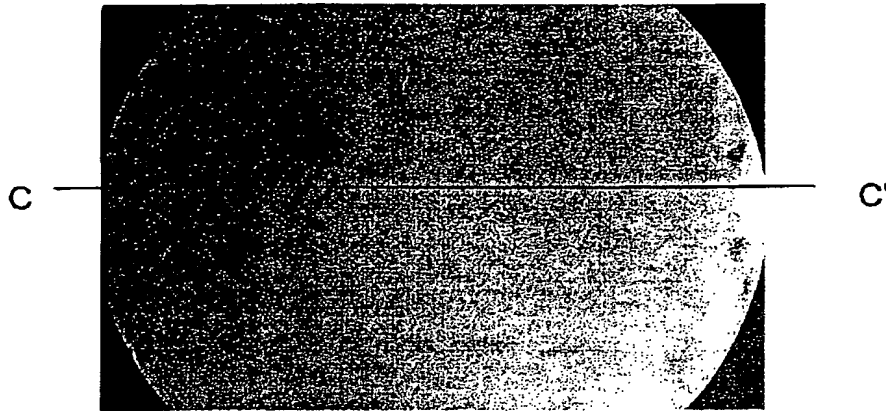


Fig. 2c

【図 2 c'】

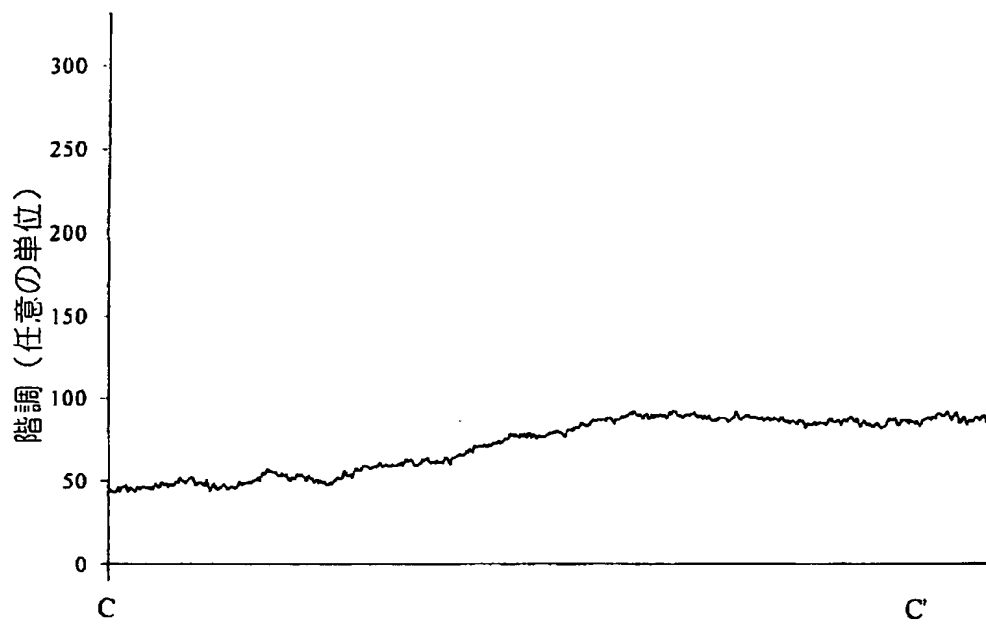


Fig. 2c'

【図 2 d】

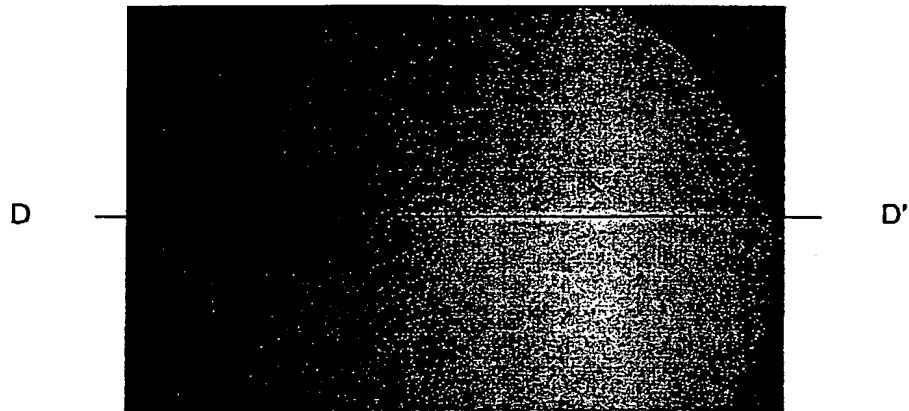


Fig. 2d

【図 2 d'】

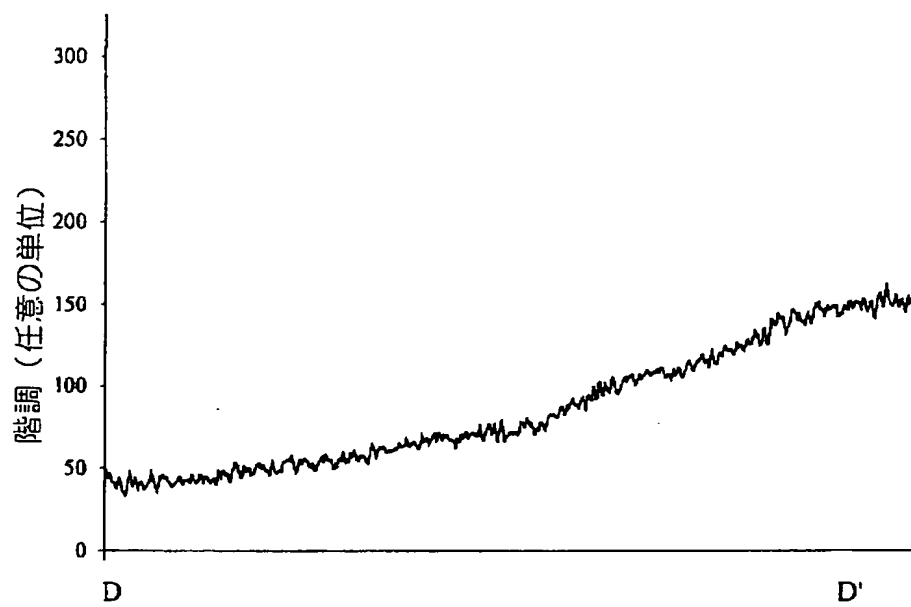


Fig. 2d'

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/FR 01/00680
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C03C4/14 C03C3/076 C03C3/095 C03C3/11 H01J9/18 H01J29/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C03C H01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 675 212 A (FAHLEN THEODORE S ET AL) 7 October 1997 (1997-10-07) cited in the application column 17, line 7 - line 13; claims column 19, line 52 - line 63	1-3,5,6, 8,10-12, 16
Y		9,13-15
Y	WO 99 56302 A (GY RENE ;JOUSSE DIDIER (FR); SAINT GOBAIN VITRAGE (FR)) 4 November 1999 (1999-11-04) claims	9,13-15
A	US 3 342 753 A (TRAP) 19 September 1967 (1967-09-19) the whole document	2,3,5
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "S" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 4 July 2001		Date of mailing of the international search report 11/07/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl. Fax: (+31-70) 340-3018		Authorized officer Van Bommel, L

Form PCT/ISA210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information Application No
PCT/FR 01/00680

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PETROVYKH N V: "CONDUCTING GLASS MATERIALS IN ENTERPRISES AND INSTITUTES" GLASS AND CERAMICS,US,CONSULTANTS BUREAU. NEW YORK, vol. 50, no. 11/12, 1 November 1993 (1993-11-01), pages 501-503, XP000452211 ISSN: 0361-7610 the whole document</p>	2,3,5
A	<p>US 4 961 026 A (FUNK HANS W ET AL) 2 October 1990 (1990-10-02) column 1, line 29 - line 47; claim 26</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 01/00680

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5675212 A	07-10-1997	US 5589731 A	31-12-1996
		US 5424605 A	13-06-1995
		AU 5364996 A	16-10-1996
		EP 0818051 A	14-01-1998
		JP 11500856 T	19-01-1999
		WO 9630926 A	03-10-1996
		US 6157123 A	05-12-2000
		US 5865930 A	02-02-1999
		US 5916396 A	29-06-1999
		US 5985067 A	16-11-1999
		AU 6163494 A	29-08-1994
		EP 0683920 A	29-11-1995
		JP 8508846 T	17-09-1996
		WO 9418694 A	18-08-1994
		US 5532548 A	02-07-1996
		US 5742117 A	21-04-1998
		US 5614781 A	25-03-1997
		US 5746635 A	05-05-1998
		US 5477105 A	19-12-1995
		US 5667418 A	16-09-1997
		US 5576596 A	19-11-1996
		US 5725787 A	10-03-1998
		AU 4045493 A	18-11-1993
		EP 0635162 A	25-01-1995
		US 5541473 A	30-07-1996
		WO 9321650 A	28-10-1993
		US 5597518 A	28-01-1997
		US 5674351 A	07-10-1997
		US 5798604 A	25-08-1998
WO 9956302 A	04-11-1999	FR 2778180 A	05-11-1999
		EP 0993681 A	19-04-2000
US 3342753 A	19-09-1967	NONE	
US 4961026 A	02-10-1990	DE 3804516 A	24-08-1989
		JP 1239739 A	25-09-1989

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 J 61/30		H 0 1 J 61/30	T

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, G M, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, B Z, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, I S, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, P T, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

F ターム(参考) 4G062 AA18 BB01 DA04 DA05 DA06
DA07 DB01 DB02 DB03 DB04
DB05 DC01 DC02 DC03 DD01
DD02 DD03 DE01 DE02 DE03
DF01 EA01 EA02 EA03 EA10
EB01 EB02 EB03 EC01 EC02
EC03 ED01 ED02 ED03 ED04
ED05 EE01 EE02 EE03 EE04
EE05 EF01 EF02 EF03 EF04
EG05 EG01 EG02 EG03 EG04
EG05 FA01 FA10 FB01 FB02
FB03 FB04 FC01 FC02 FC03
FD01 FE01 FF01 FF02 FF03
FF04 FG01 FG02 FG03 FG04
FH01 FH02 FH03 FH04 FJ01
FJ02 FJ03 FJ04 FK01 FK02
FK03 FK04 FL01 FL02 FL03
FL04 GA01 GA10 GB01 GB02
GC01 GD01 GE01 HH01 HH03
HH04 HH05 HH07 HH08 HH09
HH10 HH11 HH12 HH13 HH14
HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03
JJ04 JJ05 JJ06 JJ07 JJ10
KK01 KK02 KK03 KK04 KK05
KK06 KK07 KK08 KK10 MM25
MM40 NN33 NN40
5C032 AA01 CC10
5C043 AA13 AA20 CC19 CD08 EB15
EC20